

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-109219

(43)Date of publication of application : 30.04.1996

(51)Int.Cl.

C08F 8/04

C08F 36/04

(21)Application number : 06-270175

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.10.1994

(72)Inventor : YANAGIHARA HIROSHI
SASAKI SHIGERU

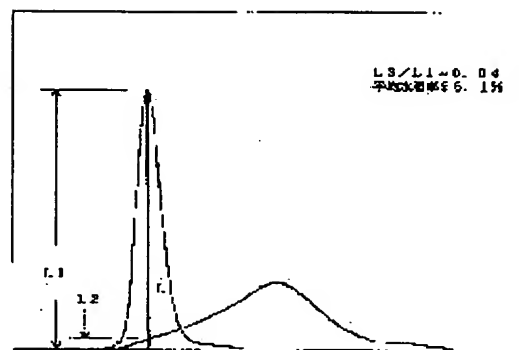
(54) HYDROGENATED POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a hydrogenated polymer improved in weather resistance by hydrogenating a polymer of a conjugated diene or a copolymer thereof with a vinylaromatic hydrocarbon into a product having an average degree of hydrogenation satisfying a specified relationship and having a specified weight-average molecular weight.

CONSTITUTION: A conjugated diene (e.g. 1,3-butadiene) is anionically copolymerized with a vinylaromatic hydrocarbon (e.g. styrene) to form an SBS-type conjugated diene/ vinylaromatic hydrocarbon (70wt.% or below) copolymer. A hydrogenator is charged with this copolymer and a hydrogenation catalyst represented by the formula: Cp_2MRR_1 (wherein Cp_2 is cyclopentadienyl; M is Ti, Zr or the like; and R and R_1 are each halogeno, 1-12 C alkyl or the like), and the copolymer is hydrogenated under agitation and heating while blowing hydrogen thereinto to obtain a hydrogenated polymer having a weight-average molecular weight of 30000-1000000, an L_2/K_1 ratio of 0.2-1 (wherein L_1 is the length of the perpendicular line between the peak of the GPC curve of the hydrogenated polymer and the basis line; and L_2 is the length between the point of intersection of the GPC curve of the product of ozonolysis thereof with the perpendicular line L and the basis line) and an average degree of hydrogenation satisfying the formula (wherein M_n is the number-average molecular weight; and S is the content of the vinylaromatic hydrocarbon).

3700000
00000000-
MWX (1120-S)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

13.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

[Patent number]	3460005
[Date of registration]	15.08.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-109219

(43) 公開日 平成8年(1996)4月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/04	M G B			
36/04	M Q P			

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平6-270175	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成6年(1994)10月11日	(72) 発明者	柳原 博 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 茂 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 清水 猛 (外2名)

(54) 【発明の名称】 水添重合体

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、それらの混合物の連続水添法による水添重合体で、その正規化したGPC曲線(A)におけるピークの最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さをL1とし、該水添重合体をオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線Bを溶出時間を一致させてGPC曲線(A)に重ね合わせたときにGPC曲線(B)が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2とすると、 $L2/L1$ が0.02以上で、 $Mw/30$ 、0.000~1.000、0.000の水添重合体で、式(2)の化合物を還元して得られる水添触媒を用いて得られる該水添重合体。

$$Cp_2MR'R' \cdots (2)$$

〔Cpはシクロペンタジエニル基、MはTi、Zr、Hf、R、R'はハロゲン、C1~12アルキル、アリール基。〕

【効果】 平均水添率が90%以上であって、耐候性が

著しく改良される。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量(S)が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体中の主として共役ジエンに基づく脂肪族2重結合を水素添加してなる水添重合体であって、

①該水添重合体の正規化したGPC曲線(A)におけるピークの最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さをL1とし、

②該水添重合体をオゾン分解した分解物の正規化したG*

$$90 \leq H \leq 100 - \frac{270000}{Mw \times (100 - S)} \quad \dots (1)$$

【式中、Mwは数平均分子量を、Sはビニル芳香族炭化水素含有量を表す。】

【請求項2】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量(S)が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体溶液と水素ガス、水添触媒とを連続的に攪拌機付きの水添反応槽に添加し、連続的に反応生成物を取り出す連続水添方法により得られる請求項1記載の水添重合体。

【請求項3】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量(S)が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体溶液と水素ガス、水添触媒とを連続的に攪拌機付きの水添反応槽に添加し、連続的に反応生成物を取り出す連続水添方法において、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分間以上保持することを特徴とする連続水添方法により得られる請求項1記載の水添重合体。

【請求項4】 アニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量(S)が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、およびそれらの混合物からなる重合体溶液と水素ガス、下記一般式(2)で表される化合物を還元して得られる水添触媒とを連続的に攪拌機付きの水添反応槽に添加し、連続的に反応生成物を取り出す連続水添方法において、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分間以上保持することを特徴とする連続水添方法により得られる請求項1記載の水添重合体。

【化1】 Cp_2MRR' \dots (2)

【式中、Cpはアルキル基で置換されていてもよいシクロペンタジエニル基を、Mはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれる金属を、R、R'はハロゲン、炭素数が1~12のアルキル、アリールから選ばれる基を表し、R、R'は同一でも異なってもよい。】

【発明の詳細な説明】

*PC曲線Bを溶出時間を一致させてGPC曲線(A)に重ね合わせたときにGPC曲線(B)が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2とするとき、

③ $L2/L1$ が0.02以上、1.0未満であることを特徴とする、共役ジエンに基づく2重結合の平均水添率(H)(%)が下記の一般式(1)を満足する値であり、GPCで得られるスチレン換算の重量平均分子量(Mw)が30,000~1,000,000の水添重合体。

【式1】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアニオン重合で得られる共役ジエン系重合体を水素添加して得られる水添重合体であって、耐候性の著しく改良された水添重合体に関する。

【0002】

【従来技術】アニオン重合で得られる共役ジエン系重合体を水素添加して得られる水添重合体については、Ni、Co、Pd、Ptなどの金属触媒を用いて水添して得られる水添重合体や特開昭59-133203号公報に記載のTi系化合物を触媒として得られる水添重合体が知られている。これらの水添重合体には、共役ジエンに基づく2重結合が90%以上水添されている水添重合体が知られているが、水添重合体の分子鎖1本を取り出したときに、その重合体が100%完全に水添された重合体であるかどうかを確認する方法や100%完全に水添された重合体だけからなる水添重合体については分析方法も確認方法もいまだに開発されていないのが現状である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これまでに得られている水添重合体は、2重結合の減少によって格段に熱安定性が改良されてはいるものの耐候性、耐オゾン性などは微量含まれている2重結合のため、2重結合を全く持たないポリエチレンなどに比べてはるかに劣っており、その改良が求められていた。本発明はこのような水添重合体の耐候性を改良することを課題とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の耐候性を改良すべく鋭意検討した結果、水添された共役ジエン系重合体の平均水添率が90%以上であって、かつ該水添重合体をオゾン分解したときにオゾン分解前の水添重合体の中で最も高い範囲の分子量である成分と同じ分子量を有する成分、即ちオゾン分解を受けない高い範

3

囲の分子量成分が特定量存在する水添重合体においては、耐候性が著しく改良されることを見いだした。

【0005】即ち、本願発明はアニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、あるいはそれらの混合物からなる重合体中の主として共役ジエンに基づく脂肪族2重結合を水素添加してなる水添重合体であって、該水添重合体の正規化したGPC曲線(A)におけるピークの最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さ

をL1とし、該水添重合体をオゾン分解した分解物の正*

$$90 \leq H \leq 100 - \frac{270000}{Mw \times (100 - S)} \quad \dots (1)$$

(式中、Mwは数平均分子量を、Sはビニル芳香族炭化水素含有量を表す。)

ここで、GPCとは、高分子物質の分子量測定法の一つであるゲルパーミエーションクロマトグラフのことであり、GPC曲線とは、GPCで測定した分子量分布曲線のことである。

【0007】本発明について詳細に説明すると、本発明に用いるオゾン分解法は、田中らの方法によって行うことができる。例えば Y. Tanaka, H. Sato, Y. Nakafutami, Y. Kashiwazaki, *Macromolecules*, 16(12), 1925 (1983) に記載の方法である。上記オゾン分解法によって得られる分解重合体の分子量分布を水添後の重合体の分子量分布を測定したGPCを用いて測定したときに、そのGPC曲線に変化が無く、分子量分布が完全に一致した場合には、水添重合体がオゾン分解を受けなかったと

言うことができる。しかし、このことは該水添重合体が100%完全に水添されたものであることを示すものではない。本願発明ではこのオゾン分解を受けなかった水添重合体成分量が特定量以上存在することが必要であり、その定量法を以下に定める。

【0008】水添前の共役ジエン系重合体の正規化したGPC曲線(A)に、該水添重合体をオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線(B)を溶出時間を一致させてGPC曲線(A)に重ね合わせたときに、GPC曲線(A)におけるピークのうち最大分子量成分のピークの頂点からベースラインに引いた垂線Lの長さをL1とし、GPC曲線(B)が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2として、L2/L1を求め、このL2/L1の量をもってオゾン分解を受けなかった水添重合体成分量と定義する。

【0009】本願発明の平均水添率(H)(%)が一般式(1)を満足する値であって、L2/L1が0.01以上である水添重合体は特開昭59-133203号公報や特開昭60-79005号公報に記載のTi化合物を水添触媒として使用し、水添触媒、水素ガス、未水添重合体を攪拌機付きの反応槽に連続的に供給するととも

4

* 規化したGPC曲線(B)を溶出時間を一致させてGPC曲線(A)に重ね合わせたときにGPC曲線(B)が垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離をL2とすると、L2/L1が0.02以上であることを特徴とする、共役ジエンに基づく2重結合の平均水添率(H)(%)が下記一般式(1)を満足する値であり、GPCで得られるスチレン換算の重量平均分子量が30,000~1,000,000の水添重合体、に関わる。

【0006】

【式2】

20 重合体も水添率分布を持った重合体になるだけでなく、バッチ水添法に比べて低水添率になりやすいが、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分以上保持することにより、安定的に高水添率の水添重合体を得ることができる。

【0010】一般に、Ni、Co、Pd、Pt、Tiなどの金属触媒を用いて行う水添反応は、水添反応槽に水添前の共役ジエン系重合体、水添触媒を投入して水素ガスを所定の圧力で導入するバッチタイプの水添反応が用いられるが、この反応方法では水添反応を繰り返し行ったり、あるいは水添反応時間を長くすると平均水添率は100%に近づく。しかしこのようなバッチタイプの水添反応で得られる水添重合体のL2/L1は0~0.01程度の低い値である。即ち、バッチタイプの水添反応ではオゾン分解によりほとんどのポリマー鎖の分子鎖の切断が起きるため、このL2/L1が0.02未満となり、該水添重合体はフェードメーターによる耐候性試験において引張強度が短時間で低下する。一方、本願発明の平均水添率(H)(%)が一般式(1)を満足する値であって、L2/L1が0.02以上である水添重合体は耐候性試験による引張強度の低下が小さい。これはオゾン分解によって全く分解されないポリマー分子鎖の量が僅かであるが存在しており、オゾン分解後にも高分子部分が多く含まれているために耐候性試験による引張強度の低下が少なくなったものと考えられる。

【0011】本願発明の水添重合体の平均水添率(H)(%)は一般式(1)を満足する値である。平均水添率が90%未満になると水添重合体の耐候性と熱安定性が低下して好ましくない。また、一般式(1)の範囲を超えて高い水添率にすることは生産性を著しく低下させたり、水添反応による重合体分子鎖の切断が起きて水添重

合体の機械的特性が低下する。

【0012】本願発明の水添重合体の分子量はGPCで求められるスチレン換算の重量平均分子量(Mw)として30,000~1,000,000であり、好ましくは40,000~500,000である。Mwが30,000未満では水添重合体の機械的強度が十分でなく、1,000,000を超えると重合体の取扱が難しくなる。

【0013】本願発明の水添重合体はアニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、あるいはそれらの混合物からなる重合体中の主として共役ジエンに基づく脂肪族2重結合を水素添加してなる水添重合体であり、共役ジエンには、1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン、1,3-シクロヘキサジエンなどを用いることができるが、一般には1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)が用いられる。また、ビニル芳香族炭化水素には、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、α-メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、1,1-ジフェニルエチレンなどを用いることができる。一般にはスチレン、α-メチルスチレン、1,1-ジフェニルエチレンが用いられる。これらの共役ジエン、ビニル芳香族炭化水素は1種のみならず2種以上を用いてもよい。

【0014】これらの共役ジエンとビニル芳香族炭化水素を用いてアニオン重合で得られる重合体にはモノマーの結合形態により以下のような重合体が含まれる。即ち共役ジエン単独重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のランダム共重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のブロック共重合体、共役ジエンとビニル芳香族炭化水素のランダム部分においてその組成が連続的に変化するいわゆるテーパー構造の重合体、共役ジエンに基づくマイクロ構造(ビニル、シス、トランス)の異なるブロック重合体やマイクロ構造が連続的に変化するテーパー重合体、ビニル芳香族炭化水素含有量の異なるランダム共重合体からなるブロック共重合体、カップリング剤や分岐剤あるいは熱分岐によって得られる2官能カップリング重合体、放射状重合体、分岐状重合体、多官能重合開始剤によって得られる直鎖状あるいは分岐状重合体、開始剤の多段添加や強制失活による広い分子量分布、組成分布を持った重合体などであるが、上記の重合体、共重合体の組合せによって得られる重合体も含まれる。これらの重合体の中でビニル芳香族炭化水素を主体とするブロックを少なくとも2個有し、共役ジエンを主体とするブロックを少なくとも1個有するブロック共重合体を水添して得られる水添重合体がエラストマー組成物のベ

ースポリマーとして特に有用である。

【0015】これらのアニオン重合で得られる共役ジエン重合体、またはビニル芳香族炭化水素含有量が70重量%以下の共役ジエンとビニル芳香族炭化水素の共重合体、あるいはそれらの混合物からなる重合体は公知のアニオン重合法によって得ることができる。重合反応に用いることのできる溶媒は、直鎖、分岐鎖および環状炭化水素溶媒、例えばブタン、プテン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デカリン、テトラリンや線状、環状エーテル、例えばジエチルエーテル、ヘトラヒドロフランなどが挙げられる。好ましくはヘキサンやシクロヘキサンである。重合に用いる開始剤には、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムや他のアルカリ金属開始剤、多官能開始剤も用いることができる。

【0016】好適な重合温度は、-78℃から150℃まで可能ではあるが、生産性とポリマーのマイクロ構造を制御するためには好ましくは10℃~120℃である。ポリマーのマイクロ構造を制御するために極性化合物を添加して重合することもでき、極性化合物としてはエーテル化合物や3級アミノ化合物が用いられ、例えばテトラヒドロフラン、ジグライム、テトラメチルエチレンジアミン、ビス-オキシソラニルプロパンなどが挙げられる。活性なりビング重合体をカップリングして直鎖あるいは分岐鎖の重合体とすることもできる。カップリング剤にはハロゲン化合物、エポキシ化合物、カルボニル化合物などがあり、例えば四塩化珪素、四塩化炭素、2臭化エチレン、ジグリシジル化合物、酢酸エチルなどが挙げられる。重合中に一部の活性なりビング重合体を失活させるために活性水素を持つ化合物を添加することもできる。

【0017】重合が完結した重合体はそのまま、あるいはアルコール、水、水素ガスでリビング重合体を失活させて水添反応に供することもできるし、重合体を溶液から一旦取り出した後水添反応に供することもできる。用いるアルコールにはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなど、炭素数1から12のアルコールが好ましい。

【0018】本願発明の水添重合体は、Ti化合物を水添触媒として使用し、水添触媒、水素ガス、未水添重合体を攪拌機付きの反応槽に連続的に供給するとともに生成物を連続的に抜き出す連続水添方法によって得ることができる。パッチ重合で得られた重合体は、一旦バッファタンクに蓄えてから連続水添反応に供せられ、連続重合反応で得られた重合体はそのまま連続して連続水添反応に供することが望ましい。

【0019】水添触媒の中で保存中に水添活性が変化するものは、高活性を示す状態にある触媒を反応槽に添加する必要がある。従って高活性を示す時間が短い触媒は触媒を連続的に調整しながら最適な活性を示す状態で

連続的に反応槽に添加する必要がある、一方高活性を示す時間の長い触媒は予め触媒を調整したのち、高活性を保持している時間内に少量ずつ連続的に反応槽に添加することができる。好ましい水添触媒は下記的一般式2で表されるTi化合物である。

【0020】

〔化2〕 Cp_2MRR' . . . (2)

〔式中、Cpはアルキル基で置換されていてもよいシクロペンタジエニル基を、Mはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれる金属を、R、R'はハロゲン、炭素数が1~12のアルキル、アリールから選ばれる基を表し、R、R'は同一でも異なってもよい。〕

【0021】具体的なTi化合物としては、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジメチル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジエチル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジプロピル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-n-ブチル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-sec-ブチル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジヘキシル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジオクチル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジメトキシド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジエトキシド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジプロポキシド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジブトキシド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジフェニル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m-トリル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-p-トリル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m, p-キシリル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-エチルフェニル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-4-ヘキシルフェニル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジフェノキシド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジフルオリド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジプロמיד、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジプロמיד、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジアイオダイド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドメチル、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドエトキサイド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムクロライドフェノキシド、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジベンジルなどが挙げられる。これらは単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの中で好ましい化合物は、ビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジ-m-トリル、ビス(η⁵-シクロペ

ンタジエニル)チタニウムジ-p-トリルやビス(η⁵-シクロペンタジエニル)チタニウムジクロライドである。

【0022】これらのTi化合物を還元する化合物には金属化合物、有機金属化合物が挙げられる。有機金属化合物としては有機リチウム化合物、有機ナトリウム化合物、有機カリウム化合物、有機亜鉛化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物が挙げられ、金属化合物にはアルカリ金属水素化物、アルカリ土類金属水素化物等が挙げられる。具体的な化合物にはn-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、フェニルナトリウム、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、ジブチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、メチルアルミノキサン、ナトリウムアルミニウムハイドライドなどが挙げられ、これらを組み合わせて用いてもよい。これらの化合物とTi化合物との混合比はそれぞれの化合物の組合せによって異なるが、Ti化合物に対してモル比で0.01~10の範囲である。水添活性のよい混合比で水添反応を行わせることが高水添率を得るためには必要である。

【0023】Ti化合物の還元反応は脂肪族2重結合を有する重合体の存在下に行うことが水添触媒を高活性に保つためには有効である。好ましい脂肪族2重結合を有する重合体としては1,3-ブタジエンやイソプレンの重合体が挙げられ、数平均分子量が500以上、10,000以下の液状の重合体が取扱からは好ましい。更に、アルコールなどを添加すると水添触媒を高活性に維持することができ、好ましいアルコールは炭素数が1~12のアルコールであり、メタノール、エタノール、n-ブタノールなどが挙げられる。

【0024】他の金属系触媒を用いた連続水添反応も可能ではあるが、不均一系の触媒やポリマーを連続でしかも圧力が1MPaを超えるような高圧の反応槽内に投入する反応条件になり設備が非常に大きなものになって商業生産には不利である。水添反応に用いられる溶媒は先に挙げた重合反応に用いられる溶媒と同じものが可能であるが、脂肪族2重結合を持つ溶媒は水添されて飽和結合の溶媒となる場合がある。

【0025】これらの水添反応は発熱反応であり、適当な方法で水添温度を40~150℃好ましくは60~120℃にコントロールすることが望ましい。150℃を超える条件では触媒の活性が低下して好ましくなく、また、40℃未満では反応速度が著しく遅くなり生産性が劣る。用いる水素の圧力は1MPaを超えてもかまわないが、0.1~1MPaの圧力で十分に高水添率を得ることが可能である。水添反応槽内のポリマーの平均滞留時間を長くすると得られる水添ポリマーの平均水添率を

大きくすることができる。滞留時間は平均水添率と生産性から決定されるが、好ましい平均滞留時間は10～100分である。

【0026】水添重合体は、水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管内に3分間以上保持することにより、安定的に得ることができ、特に水添反応槽内で90%以上の水添率の水添重合体は配管内の移送の間に更に高い水添率の水添重合体を得られる。これは配管内には新しい未水添の重合体が混入することが無く、配管内に残った未反応の水素ガスと重合体との水添反応が効率的に行われるためと推定される。水添重合体が移送する配管内に滞留する時間が3分よりも短いと十分な水添率の上昇が得られないが、長時間の滞留時間は必要なく、20分以上の滞留しても水添率が更に向上することはない。脱ガスするための減圧弁は水添反応槽から脱ガス槽に移送する配管のどの位置にあってもかまわないが、好ましくは脱ガス槽に近い位置に設置すると高水添率が得やすい。配管内にスタティックミキサーを設置したり、あるいは攪拌混合槽を設けることも高水添率を達成するためには効果がある。

【0027】水添重合体溶液は、必要に応じて重合触媒残渣や水添触媒を公知の方法で取り除くか、あるいは安定な化合物に変換する等の処理をして、また更に、安定剤等を添加した後公知の方法によって溶媒を除去して重合体として回収することができる。これらの回収方法には重合体溶液から直接脱溶媒する方法、スチームストリッピングにより溶媒を取り除いたのち乾燥する方法、重合体を溶解しない適当な貧溶媒中に重合体溶液を投入して固体とし、回収する方法などがある。

【0028】添加できる安定剤にはヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系、アミン系などの安定剤があり、これらは単独または組み合わせて用いることができる。重合体の回収に押出機を用いる場合にはこれらの安定剤を押出機を用いて添加することもできる。得られた水添重合体にはこの外に通常の添加剤、例えば光安定剤、紫外線吸収剤、軟化剤、可塑剤、無機充填剤、着色剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤あるいは他の樹脂やエラストマーを配合して用いることができる。本発明の水添重合体は耐候性に優れており、樹脂組成物あるいはエラストマー組成物の原料ポリマーとして特に有用である。

【0029】本発明の水添重合体は変性して用いることもできる。変性方法には重合体の活性末端に反応する化合物を結合させる方法、水添重合体鎖に直接官能基を持つ化合物をグラフトする方法などがある。特に無水マレイン酸やグリシジルメタクリレートをはじめとする α 、 β -不飽和ジカルボン酸、 α 、 β -不飽和モノカルボン酸およびそれらの誘導体をラジカル的に水添重合体に反応させて得られる変性水添重合体は各種の樹脂の相溶化剤として有用である。

【0030】

【実施例】以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

＜水添率の測定＞水添率の測定は280MHzのプロトンNMRを用いて行った。

【0031】＜オゾン分解＞オゾン分解はY. Tanaka, H. Sato, Y. Nakafutami, Y. Kashiwazaki, *Macromolecules*, 16(12), 1925 (1983)に記載の方法に基づいて、100ミリigramのポリマーを50ミリリットルのクロロホルムに溶解し、-30℃でオゾン1.5%を含む酸素ガスを150ミリリットル/分の流量で導入して行った。終了はヨウ化カリウム溶液が黄色に変色してから1分後とした。

【0032】＜重合例＞窒素置換した200リットルのオートクレーブに乾燥、精製したシクロヘキサン115リットル、テトラヒドロフラン400グラム、スチレン2.1キログラムを仕込み、70℃に昇温した後、*n*-ブチルリチウム6.4グラムを含むシクロヘキサン溶液を添加して重合を行った。続いて1, 3-ブタジエン9.8キログラム、スチレン2.1キログラムを逐次添加し、重合を完結した後メタノール2.5グラムを添加して、数平均分子量が約180,000、ポリブタジエン部分の1, 2-ビニル結合含有量が35%であるSBS構造の完全ブロック共重合体溶液を得た。このブロック共重合体をポリマー(A)とする。

【0033】＜水添触媒の調整1＞窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン2リットルを仕込み、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)チタニウムジ(p-トリル)40ミリモルと分子量が約1000の1, 2-ポリブタジエン(1, 2-ビニル結合量約85%)150グラムを溶解した後、*n*-ブチルリチウム60ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して25℃で5分反応させ、直ちに*n*-ブタノール40ミリモルを添加攪拌して室温で保存した。この溶液を水添触媒溶液(a)とする。

【0034】＜水添触媒の調整2＞窒素置換した反応容器に乾燥、精製したトルエン1リットルを仕込み、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド20ミリモルと分子量が約1000の1, 2-ポリブタジエン(1, 2-ビニル結合量約57%)80グラムを溶解した。該溶液にトリエチルアルミニウム120ミリモルを含むシクロヘキサン溶液を添加して25℃で2分反応させ、直ちに0℃の冷蔵庫に保管した。この溶液を水添触媒溶液(b)とする。

【0035】(比較例1)窒素置換した30リットルのオートクレーブに重合例で得られたポリマー(A)のシクロヘキサン溶液20リットルを仕込み、窒素置換して水素圧力0.7MPa(ゲージ圧力)に昇圧し、温度を70℃に昇温した。次に攪拌しながら水添触媒溶液

(a) を200ミリリットル添加するとともに水素圧力が0.7MPa (ゲージ圧力) になるように水素を2時間供給し続けた。水添ポリマーは直接脱溶媒して約2キログラムを得た。得られたポリマーの平均水添率は98.3%であった。このポリマーを水添ポリマー(1)とする。また、水添ポリマー(1)のGPC曲線(A)、および水添ポリマー(1)をオゾン分解した分解物のGPC曲線(B)を図1に示すが、 $L2/L1$ は0であった。

【0036】(実施例1)窒素置換した15リットルのオートクレーブに前記重合例で得られたポリマー(A)のシクロヘキサン溶液10リットルを仕込み、水素置換して水素圧力0.7MPa (ゲージ圧力) に昇圧し、温度を70℃に昇温した。次に攪拌しながら水添触媒溶液(a)を100ミリリットル添加するとともに水素圧力が0.7MPa (ゲージ圧力) になるように水素を1時間供給し続けた。このポリマーを少量サンプリングしたところ、平均水添率は97.8%、 $L2/L1$ は0であった。次にポリマー(A)の溶液を250ミリリットル/分の流量で、水添触媒溶液(a)を2.5ミリリットル/分の流量でオートクレーブの下部から連続的に添加するとともに、このオートクレーブの上部から脱ガス槽に配管を設置して、連続的に水添ポリマーを抜き出して連続水添を行った。反応温度は70℃に保つようにコントロールし、水素圧力は0.7MPa (ゲージ圧力) にコントロールした。オートクレーブから脱ガス槽までの配管中のポリマーの平均滞留時間は15分、脱ガス槽直前のポリマー溶液の温度は40℃であり、60℃以下の温度での平均滞留時間は10分であった。連続水添を開始してから4時間後にポリマーをサンプリングしたところ、水添反応槽出口と脱ガス槽入口の平均水添率は96.1%、98.2%であり、 $L2/L1$ はそれぞれ0.04、0.04であった。これらの水添ポリマーの*

*GPC曲線(A)、およびオゾン分解したそれらの水添ポリマー分解物のGPC曲線(B)を図2および図3に示す。この4時間目以降に脱ガス槽でサンプリングしたポリマー溶液から直接脱溶媒して2キログラムの水添ポリマー(2)を得た。

【0037】(実施例2)モノマー添加量をスチレン2.4キログラム、ブタジエン9.2キログラム、スチレン2.4キログラムの順で行う以外は前記重合例に従い、数平均分子量が約178000のSBS構造の完全ブロック共重合体を得た。このポリマーと水添触媒(b)を用いて、実施例1に従って水添反応を行った。水添触媒(b)は添加直前まで0℃に保冷して使用し、また触媒調整から12時間以内で使用した。水添時間が1時間のバッチ水添での平均水添率は96.4%、 $L2/L1$ は0であった。実施例1と同様の方法で連続水添に切り替えてから4時間目にポリマーをサンプリングしたところ、水添反応槽出口と脱ガス槽入口の平均水添率は95.3%、96.9%であり、 $L2/L1$ はそれぞれ0.03、0.03であった。

【0038】(実施例3)前記重合例に従って重合を行いポリマー(A)と同等の数平均分子量が181,000の重合体を得た。この重合体を用い、実施例1の水添反応槽から脱ガス槽の配管を延長し、5個所にサンプリングノズルを設置して、実施例1の方法でバッチ水添から連続水添に切り替えて水添触媒(a)を使って水添反応を行った。連続水添に切り替えてから4時間後に各サンプリングノズルからサンプリングされた水添ポリマーの平均水添率、 $L2/L1$ および水添反応槽から各サンプリングノズルまでの平均滞留時間は以下の表1のとおりであった。

【0039】

【表1】

平均滞留時間(分)	0 ¹⁾	0.5	1	3	10	20
平均水添率(%)	96.3	96.6	96.8	97.5	98.3	98.4
$L2/L1$	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

1) 水添反応槽出口

2) 減圧弁は平均滞留時間0.5分と1分の間に設置されている。

【0040】(比較例2)前記重合例に従って重合を行いポリマー(A)と同等の数平均分子量が183,000の重合体を得た。この重合体溶液20リットルを比較例1に用いたオートクレーブに仕込み、ナフテン酸コバルトとトリエチルアルミニウムからなる水添触媒を用いて水素圧力6.9MPa、水添温度60℃、5時間水添した。オートクレーブを常圧に戻し、触媒を再度添加して水素圧力を6.9MPaに昇圧して3時間50℃に保持して水添反応を繰り返した。過酸化水素水、酒石酸を用いて水添触媒を取り除いたのち、直接脱溶媒して2キ

ログラムの水添ポリマー(3)を得た。この水添ポリマー(3)の平均水添率は99.7%で $L2/L1$ は0.01であった。水添ポリマー(3)のGPC曲線(A)、およびオゾン分解した水添ポリマー(3)分解物のGPC曲線(B)を図4に示す。

【0041】(実施例4、比較例3、4)実施例1と比較例1、2とで得られた水添ポリマー(2)、(1)、(3)を用いたエラストマー組成物の耐候性の評価を行った。用いた配合組成は各水添ポリマー100部に対して軟化剤(出光興産社製、PW380)90部、ポロブ

ロピレン（旭化成工業製、M1600）35部、安定剤（チバ・ガイギー社製、Irganox-1076）1部、光安定剤（アメリカACC社製、サイアソープUV3346LD）0.3部、ステアリン酸カルシウム0.5部であり、この組成を2軸押出機（池貝鉄鋼社製、PCM-30）を用い樹脂温度235℃でペレタイズした。得られ*

*たペレットを使って200℃でプレス成形した2mm tのシートからJIS3号ダンベルを作成し、83℃、雨無し条件のフェードメーター試験を行って引張強さの変化を測定した。表2に結果を示す。

【0042】

【表2】

	実施例4	比較例3	比較例4
使用した水添ポリマー	水添ポリマー (2)	水添ポリマー (1)	水添ポリマー (3)
平均水添率 (%) L2/L1	98.2 0.04	98.3 0.00	99.7 0.01
経過時間 (Hr)	引張強さ (MPa)		
0	16.4	15.6	16.2
100	13.2	10.7	11.1
200	10.7	6.9	7.2
500	6.7	3.3	3.5

【0043】

【発明の効果】本発明のL2/L1が0.02以上の水添重合体は耐候性に優れており樹脂組成物あるいはエラストマー組成物の原料ポリマーとして特に有用である。また、本発明の水添重合体に官能基を有する化合物を反応させて得られる変性水添重合体は各種の樹脂の相溶化剤として有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】比較例1で得られた水添ポリマー(1)、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【図2】実施例1において水添反応槽出口でサンプリングした平均水添率が96.1%の水添ポリマー、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【図3】実施例1で得られた水添ポリマー(2)、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【図4】比較例2で得られた水添ポリマー(3)、およびそれをオゾン分解した分解物の正規化したGPC曲線である。

【符号の説明】

A 水添ポリマー(1)の正規化したGPC曲線(A)

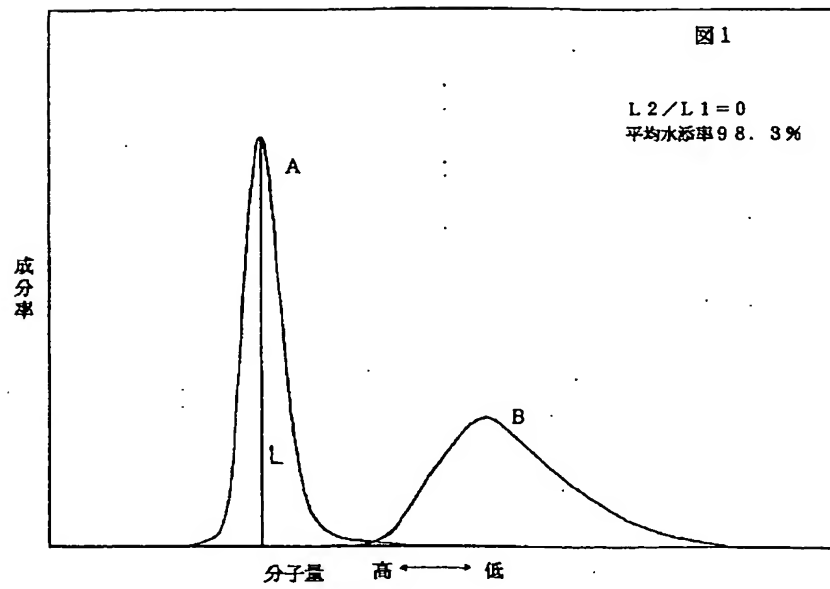
B オゾン分解した水添ポリマー(1)の正規化したGPC曲線(B)

L 1のピークの頂点からベースラインに引いた垂線

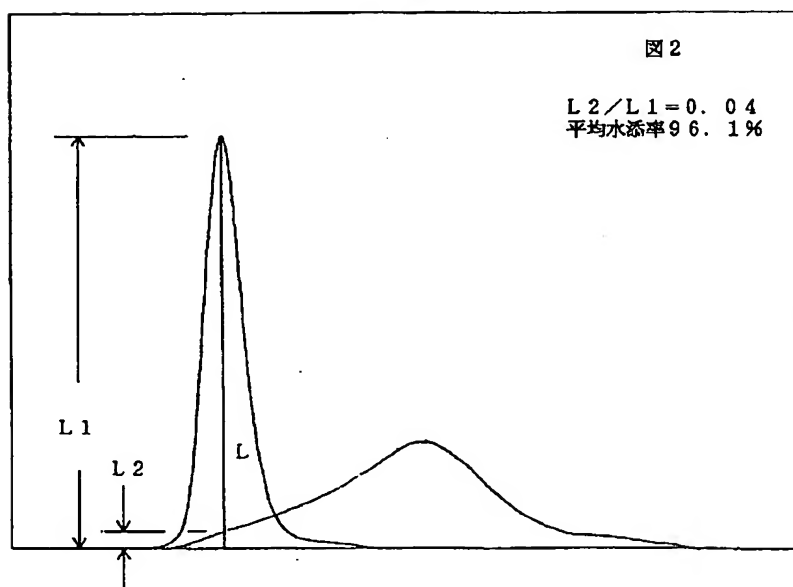
L1 垂線Lの長さ

L2 C P C曲線Bが垂線Lと交差する交点とベースラインとの垂線L上の距離

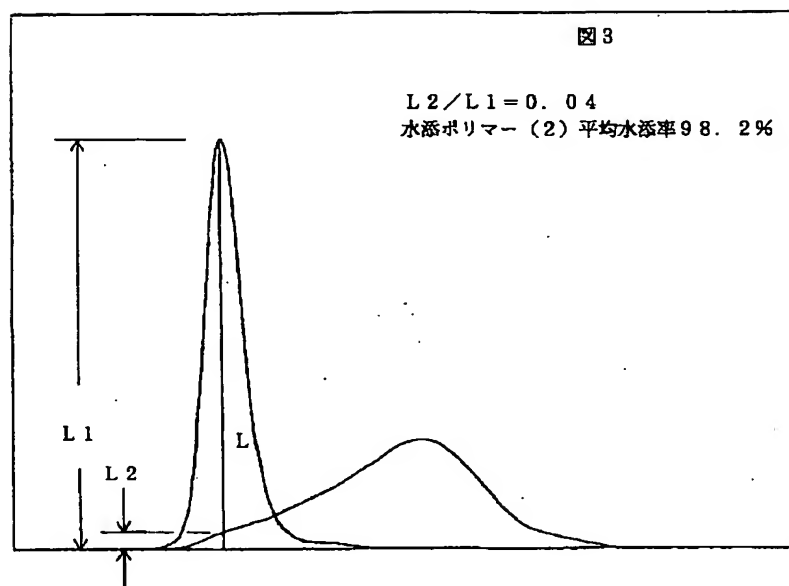
【図1】



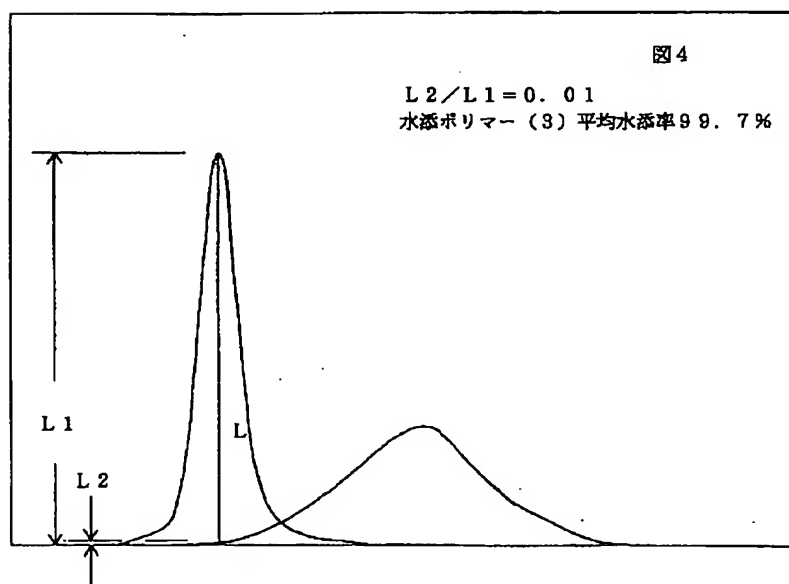
【図2】



【図3】



【図4】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.